

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-236542

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

G01N 21/21

G01N 21/01

G01N 21/19

(21)Application number : 08-356581

(71)Applicant : JASCO CORP

(22)Date of filing : 27.12.1996

(72)Inventor : SAKAMOTO MITSUNORI  
WAKABAYASHI KATSUJI  
OKUBO KAZUHARU

(30)Priority

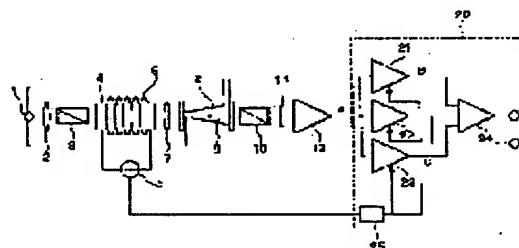
Priority number : 07352222    Priority date : 28.12.1995    Priority country : JP

## (54) OPTICAL ACTIVE BODY DETECTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical active body detecting device wherein, regardless of modulation angle or signal intensity, accurate rotatory polarization is obtained.

SOLUTION: A sample 9 in a flow cell 8 is irradiated with linear polarized light modulated with a frequency  $f$  (modulation angle  $\pm d$ ) at a Faraday cell 4, polarization direction is rotated by a specified angle (rotatory polarization)  $a$ , and the light is, through a photo-sensing element 10, photo-detected with a photodiode 11. Signal  $V_1$  ( $V_2$ ), based on the detected signal when modulation signal is maximum (minimum), is held with the first (the second) sample holding circuits 21 and 23. When  $V_1-V_2$  is calculated with a differential amplifier 24,  $V_1-V_2=A_0(4ad)$ , that rotatory polarization  $a$  is derived from the expression.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-236542

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/21			G 0 1 N 21/21	Z
21/01			21/01	D
21/19			21/19	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 19 頁)

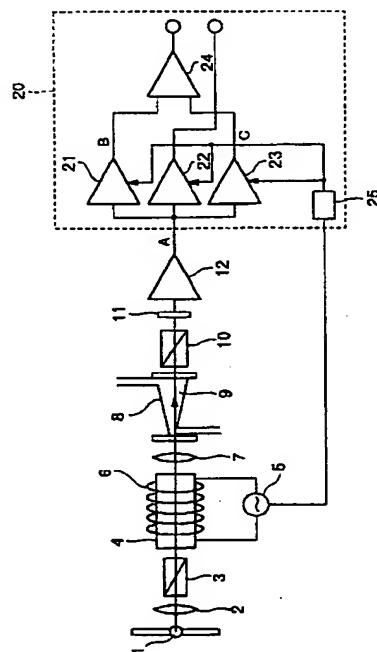
(21) 出願番号	特願平8-356581	(71) 出願人	000232689 日本分光株式会社 東京都八王子市石川町2967番地の5
(22) 出願日	平成8年(1996)12月27日	(72) 発明者	坂本 光徳 東京都八王子市石川町2967番地の5 日本 分光株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-352222	(72) 発明者	若林 勝治 東京都八王子市石川町2967番地の5 日本 分光株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)12月28日	(72) 発明者	大久保 和治 東京都八王子市石川町2967番地の5 日本 分光株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 松井 伸一

(54) 【発明の名称】 光学活性体検出装置

(57) 【要約】

【課題】 変調角の大きさ、信号強度に関わらず、正確な旋光度を求めることができる光学活性体検出装置を提供すること

【解決手段】 ファラデーセル4にて周波数 $f$ で変調(変調角 $\pm\delta$ )された直線偏光をフローセル8内の試料9に照射させ、偏光方向を所定角度(旋光度) $\alpha$ だけ回転させ、その光を検光子10を介してフォトダイオード11に受光させる。変調信号の極大(極小)の時の検出信号に基づく信号 $V1$ ( $V2$ )を第1(第2)のサンプルホールド回路21、23でホールドする。差動増幅器24により $V1-V2$ を演算すると、 $V1-V2=A0(4\alpha\delta)$ となり、係る式から旋光度 $\alpha$ を導き出すことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 直線偏光を光変調手段に照射し所定周波数で偏光方向が変化する光を試料に照射する光照射手段と、

前記試料を透過した光を検出する検出手段と、

その検出手段で検出した検出信号に基づいて旋光度、円二色性等の前記試料の光学活性を求める信号処理手段とを備えた光学活性体検出装置において、

前記信号処理手段が、前記変調信号の極大の時の前記検出信号と、前記変調信号の極小の時の検出信号に基づいて所定の演算処理を行うようにしたことを特徴とする光学活性体検出装置。

【請求項2】 前記演算処理が、前記変調信号の極大と極小の時の検出信号の差を求め、それに基づいて旋光度を求めるものであることを特徴とする請求項1に記載の光学活性体検出装置。

【請求項3】 前記演算処理が、前記変調信号の極大と極小の時の検出信号の比を求め、それに基づいて旋光度を求めるものであることを特徴とする請求項1に記載の光学活性体検出装置。

【請求項4】 前記信号処理手段が、前記検出信号中に含まれる直流信号を抽出するとともに、その抽出結果を所定の出力手段に出力可能としたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学活性体検出装置。

【請求項5】 前記光照射手段の一部を構成する直線偏光を変調する光変調手段が、ファラデーセル、光弾性変調子またはポッケルセルのいずれかであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学活性体検出装置。

【請求項6】 前記光変調手段に光弾性変調子を用い、前記信号処理手段が、変調信号の極大と極小の時の前記検出信号の比または差の少なくとも一方を求め、それに基づいて円二色性を求めるものであることを特徴とする請求項1に記載の光学活性体検出装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、光学活性体検出装置に関するもので、より具体的には、旋光度検出装置及びCD（円二色性）検出装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の光学活性体検出装置の構成としては、例えば図1に示すものがある。同図に示すように、光源（HgXeランプ）1から出射された光をレンズ2で平行光束にした後、偏光子（偏光プリズム）3を透過させ、その偏光子3の透過軸と平行な偏光面の直線偏光が出射するようにする。そして、偏光子3の出射側には、ファラデーセル4が配設される。

【0003】このファラデーセル4は、発振器5に接続されたコイル6が巻き付けられており、透過する直線偏光の偏光方向を所定周波数f（発振器5の発振周波数）

に同期させて±δの範囲内で変調させるようにしている（図2参照）。そして、変調された直線偏光は、レンズ7により収束されてフローセル8に入射され、フローセル8内を流れる試料9に照射させるようにしている。

【0004】さらに、フローセル8の後段には、検光子（偏光プリズム）10、フォトダイオード11の順に配設され、検光子10の透過軸は、偏光子3のそれと直交させている。

【0005】これにより、試料9が光学活性を有する場合には、試料9内を直線偏光が透過することにより、その偏光方向が試料9の旋光性に応じた所定角度（旋光度）αだけ回転するため、検光子10を透過する光量が増加する。すなわち、旋光度αが0度とすると、検光子10に入射される光の偏光方向は、図2に示すように検光子10の透過軸（横軸）と直交する方向を中心として±δの範囲内で振れる。従って、変調角δが0度の時に検光子10からの出射光がなくなり、フォトダイオード11の出力も0になる。そして、変調角δの絶対値が増加するほど検光子10を透過する光量が増加する。よって、変調信号が図3（A）に示すような正弦波形（周波数f）とすると、フォトダイオード11の出力は、同図（B）に示すように周波数fに応じた正弦波形となる。

【0006】一方、試料9の旋光度がαとすると、図4に示すように、検光子10に入射される光の偏光方向は、偏光子3の透過軸（縦軸）に対してαだけ回転した軸を中心として±δの範囲で振れるので、フォトダイオード11の出力は、α<δとすると±δの時にそれぞれ極大値となり、その途中で出力が0になる（図3（C）参照）。そして、+δの時の方が大きな値となり、その差はαがδに近づくほど大きくなる。さらに旋光度αと変調角δがほぼ等しいときには、図3（D）に示すように、-δの時の出力が最小となる（α>δの時も同様）。

【0007】このように旋光度の大きさ、ならびにその旋光度と変調角との相関関係により、フォトダイオード11の出力は変化するので、その出力から旋光度を求めることが可能となる。そして、係る旋光度を求めるためのアルゴリズムとして、従来以下のようにしていた。

【0008】フローセル8に流入される試料9の旋光度をα、ファラデーセル4の変調角の変調角度範囲を±δ、信号強度をA。とすると、検出信号I。は以下のよう表される。

【0009】

【数1】

$$I_0 = A_0 \sin^2 (\alpha + \delta \sin (2\pi f t))$$

ここで、α、δを1より十分に小さいと仮定すると、上記式は下記式に示すように近似でき、さらに展開すると最終的に式（1）が得られる。

【0010】

【数2】

$$\begin{aligned}
 I_0 &= A_0 (\alpha + \delta \sin(2\pi f t))^2 \\
 &= A_0 [\alpha^2 + \delta^2 (1 - \cos(4\pi f t)) / 2 \\
 &\quad + 2\delta\alpha \sin(2\pi f t)] \\
 &= A_0 [\alpha^2 + \delta^2 / 2 + 2\delta\alpha \sin(2\pi f t) \\
 &\quad - \delta^2 (\cos(4\pi f t)) / 2] \dots (1)
 \end{aligned}$$

上記したように、式(1)中の第1項は2次の $\alpha$ を含む直流成分、第2項は $\alpha$ を含まない直流成分、第3項は1

【0011】従って、第3項の基本波信号を選択増幅して、整流検波し、直流信号を取り出し、これを旋光度信号として利用することができる。そして、基本波信号/2倍波信号を演算することにより、サンプル等に光が吸収される等の影響を含む信号強度 $A_0$ を除去し、正確な旋光度を算出することができる。

【0012】そこで、上記近似式を実行するため、図1に示すようにフォトダイオード11の出力をアンプ12によって信号処理可能なレベルに増幅させ後、コンデンサ13を通過させる。このコンデンサ13の出力は、変調周波数(基本周波数) $f$ を選択増幅する第1アクティブフィルタ14と、基本周波数の2倍波信号である $2f$  Hzを選択増幅する第2アクティブフィルタ15に接続されている。これにより、両アクティブフィルタ14、15の出力は、上記した式(1)の第3項と第4項に対応する情報となる。

【0013】そして、両アクティブフィルタ14、15の出力を同期検波器16、17に接続し、変調周波数 $f \times 30$

\*で同期整流して直流信号に変換する。さらに各同期検波器16、17の出力を、積分器18、19に与え、そこで積分された旋光度信号を図外のCPUに与え、「基本波信号/2倍波信号」の演算処理を実行する。

【0014】一方、ファラデーセル4の替わりにPEMを用い、レンズ2と偏光子3の間にモノクロメータを配設することにより、位相ズレ(円二色性)を算出することができる。

【0015】係る場合の光学活性体検出装置の動作を説明すると、光源1から出射された光がモノクロメータで単色光に分けられた後、偏光子3を透過することにより直線偏光が出射され、係る直線偏光がPEMによって基本波信号( $f$  Hz)で変調される。そして、位相変調された楕円偏光はフローセル8の内部に流動される試料9を通過する際に、左円偏光と右円偏光間に位相ズレを生じる。

【0016】係る右円偏光と左円偏光間の位相ズレを $2\Psi$ とし、PEMの変調角を $\delta$ 、信号強度を $A_0$ とすれば検出信号 $I_0$ は以下のように表わされる。

【0017】

【数3】

$$\begin{aligned}
 I_0 &= A_0 \sin^2(\Psi + (\delta/2) \sin(2\pi f t)) \\
 &= A_0 (1 - \cos(2\Psi + \delta \sin(2\pi f t))) / 2
 \end{aligned}$$

PEMの場合、変調角 $\delta$ は $90^\circ$ 以上となるので、 $\delta > 1$ となり、ファラデーセルを用いた旋光度測定のような近似は行えない。よって、上記式を第一種ベッセル関数を使って2次の項までフーリエ展開すると、下記式が得\*

$$\begin{aligned}
 I_0 &= A_0 (1 - J_0(\delta) \cos(2\Psi) \\
 &\quad + 2 \sin(2\Psi) J_1(\delta) \sin(2\pi f t) \\
 &\quad - 2 \cos(2\Psi) J_2(\delta) \cos(4\pi f t) \dots) / 2
 \end{aligned}$$

上記した式では、第1項は直流信号を表わし、第2項は $\Psi$ を含む直流信号を表わし、第3項は $\Psi$ を含む基本波信号を表わし、第4項は $\cos(2\Psi)$ を含む高調波(2倍波)信号を表わす。

【0019】ここで、直流信号が $\delta$ 、 $\Psi$ に依存しない様にPEMの変調角 $\delta = 137.8^\circ$  ( $\delta = 137.8^\circ$ の時に $J_0 = 0$ になる)とすることにより第2項は零次

※られる。

【0018】

【数4】

のベッセル項が0となり消される。つまり、直流信号の影響はなくなる。

【0020】そして、図1に示すコンデンサ13、第1アクティブフィルタ14、同期検波器16を用いて基本波信号を選択増幅して整流検波し、直流信号を取り出すことができる。係る直流信号が、円二色性信号となり、この信号は、直流信号を一定になるように調整したた

め、基本波成分を直流成分で割算したのと同等のものとなり、信号強度A。の影響が含まれておらず、正確な円二色性を求めることができる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の光学活性体検出装置では、以下に示す種々の問題を有している。まず旋光度を求める装置では、基本波信号、2倍波信号が第1アクティブフィルタ14、第2アクティブフィルタ15によって選択増幅される際に、位相ずれや波形歪が生じてしまう。したがって、両信号を割り算しても、実際には信号強度の変化A。の影響を除去することができない。

【0022】また、係る位相ずれ等を生じさせないため（周波数特性を良好にするため）には、変調周波数fを高くすればよいが、そうするとファラデーセル4に設けたコイル6で発生する振動音が大きくなり、騒音対策が必要となる。例えば、コイル層間に挟む絶縁シートの厚みを厚くしたりコイル径を変えたり、強く巻いて張力を加えたり、コイルが振動しないように固定するため樹脂を流し込む等の対策を行う必要がある。しかし、係る対策は、発熱量の大きなコイルを密閉構造にしているの

で、放熱を行わなければならない。このため、装置が大型化する等の新たな問題が発生する。上記理由から、変調周波数fを約700Hzに設定し小型化を図っている。

【0023】一方、HPLC（高速クロマトグラフ）等のように、移動相や試料9がフローセル8を流れる状態で測定する場合には、10～20Hzの応答性が必要となるが、上記のように変調周波数が約700Hzくらいの低周波数では、基本波信号と2倍波信号の位相を常に一致させることは困難となる。よって、正確な旋光度を測定することが困難となる。

【0024】また、直流信号（変調角0度の時の信号レベル）は、各光学素子（偏光子、フローセル、ファラデーセル、レンズ、反射鏡等）の歪み、汚れ、壁面反射、溶媒による散乱等の情報を含んでいるため、係る信号を小さくすることによって装置の性能を向上させることができる。しかし、従来の構成では、基本波信号と2倍波信号のみを抽出しているため、係る直流信号を抽出できない。従って、直流信号に基づいて偏光解消の程度をモニタをすることによる性能向上等の補正・更正処理ができない。

【0025】また、使用する光も、基本周波数とその2倍波についての信号（光成分）のみであり、その他の光成分は測定に使用されない。従って、光の有効利用ができない。

【0026】円二色性は、一般的に試料の光の吸収が強い領域に（大きく）現わるので、上記したように直流信号を一定にして、円二色性信号に吸収の影響が及ばないようにしており、その結果 $\delta = 137.8$ 度に設定していたが、S/Nを高くするためには、PEMの位相変調

を90°に設定するのが望ましく、90度からずれるに従ってS/Nは低くなる。すなわち、従来法では、S/Nの改善には限界があり、高感度測定が困難であった。

【0027】本発明は、上記した背景に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、上記した問題点を解決し、直流信号を除去せず、騒音を発生させることなく、正確な旋光度、円二色性等の試料の光学活性を測定することができる光学活性体検出装置を提供することにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するため、本発明に係る光学活性体検出装置では、直線偏光を所定周波数で偏光方向が変化する光を試料に照射する光照射手段と、前記試料を透過した光を検出する検出手段と、その検出手段で検出した検出信号に基づいて旋光度、円二色性等の前記試料の光学活性を求める信号処理手段とを備えた光学活性体検出装置において、前記信号処理手段が、前記変調信号の極大の時の前記検出信号と、前記変調信号の極小の時の検出信号に基づいて所定の演算処理を行うようにした（請求項1）。

【0029】そして、変調信号の極大・極小は、例えばその変調信号をサーチし、微分値が0になる時を抽出するというように直接的に極大・極小になったことを検出してもよく、或いは、周波数が既知であるので、変調信号のゼロクロス点を検出し、その検出時から一定時間経過後を極大・極小とするというように間接的に求めてもよい。

【0030】前記演算処理としては、前記変調信号の極大と極小の時の検出信号の差を求め、それに基づいて旋光度を求めるようにすることができる（請求項2）。これは、光照射手段の強度変化や移動相又は試料の吸収による検出信号強度の変化がない（無視できる）場合に適する。

【0031】また、前記演算処理は、前記変調信号の極大と極小の時の検出信号の比を求め、それに基づいて旋光度を求めるようにしてもよい（請求項3）。これは、光照射手段の強度変化や移動相又は試料の吸収による検出信号強度の変化がある場合に適したものである。

【0032】さらに、好ましくは、前記信号処理手段が、前記検出信号中に含まれる直流信号を抽出するとともに、その抽出結果を所定の出力手段に出力可能に構成することである（請求項4）。

【0033】なお、直流信号を抽出するには、例えば検出信号に含まれる直流信号を直接的に抽出することもできるが、それに限らず、変調角が0度（変調信号がゼロクロスの時）の検出信号を検出するようにしてもよい。

【0034】また、出力手段としては、ディスプレイ等の表示装置やプリンタなどの印刷装置等の絶対値出力が可能なものに限らず、例えばある基準レベルと比較し、

10

20

30

40

50

一定値以下になった場合にランプを点灯／消灯したり、基準レベルとの大小関係によりランプの色を変える等の相対出力をするもの等種々の方式を採ることができる。

【0035】一方、前記光照射手段の一部を構成する直線偏光を変調する光変調手段としては、例えばファラデーセルや光弾性変調子またはポッケルセルのいずれかをを用いることができる（請求項5）。

【0036】さらに、前記光変調手段に光弾性変調子を用い、前記信号処理手段が、変調信号の極大と極小の時の前記検出信号の比または差を求め、それに基づいて円二色性を求めるようにしてもよい（請求項6）。

【0037】このとき、第3の実施の形態等のように、試料を透過した光をその偏光状態のまま受光するようにすると、エネルギー利用率が高く好ましい。そして旋光度、円二色性等の光学活性を求める演算に用いる信号として、従来は変調信号と同一の周波数信号（旋光度の場合には、さらにその2倍波信号）のみを使用していたが、本発明では、試料を透過させた光を受けて得られる信号を直流成分を除去することなく用いる。よって、検出した光の有効利用が図れる。従来方式では変調波（1\*20

\*f成分）以外を除去してしまうので演算に用いる信号が小さく誤差を多く含み光源の強度変化によるノイズを除去できないおそれがあった。特に、変調角が大きく変調波（1f成分）以外の成分が増加するような場合に従来方式では、信号成分が有効に利用されない等の問題があったが、本発明では高周波成分も全て利用するので、係る問題は生じない。

【0038】一方、直線偏光に対して所定周波数で変調すると、所定角度範囲（±δ）で偏光方向が回転したり、偏光状態が変わる。検出信号I<sub>0+</sub>は、試料を透過することにより、照射した直線偏光の偏光方向に比べ旋光度αだけ回転した直線偏光に対応した信号となる。そして、下記式に示す原理に基づいて変調信号の極大（δ）及び極小（-δ）の時の検出信号I<sub>0+</sub>、I<sub>0-</sub>は、旋光度αを含む式に表すことができるので、係る変調信号に存在する2つの極値の時の検出信号の差をとることにより（請求項2）、旋光度を算出することができる。

【0039】

【数5】

$$I_0 = A_0 \sin^2 (\alpha + \delta \sin (2\pi f t))$$

変調信号の極大、極小である

$$\sin (2\pi f t) = \pm 1 \text{ の信号 } I_{0+}, I_{0-} \text{ は、}$$

$$\left. \begin{aligned} I_{0+} &= A_0 \sin^2 (\alpha + \delta) \\ I_{0-} &= A_0 \sin^2 (\alpha - \delta) \end{aligned} \right\} \cdots (6)$$

であり、その差を求めると、

$$I_{0+} - I_{0-} = A_0 (\sin^2 (\alpha + \delta) - \sin^2 (\alpha - \delta))$$

δ、αが1より充分小さいとすると下記の近似が成り立つ

$$\sin (\alpha + \delta) = (\alpha + \delta), \sin (\alpha - \delta) = (\alpha - \delta)$$

よって、

$$\begin{aligned} I_{0+} - I_{0-} &= A_0 ((\alpha + \delta)^2 - (\alpha - \delta)^2) \\ &= A_0 (4\alpha\delta) \end{aligned}$$

$$\alpha = (I_{0+} - I_{0-}) / 4 A_0 \delta$$

上記した演算手段は旋光度α、変調角δが1よりも十分に小さく、更に信号強度A<sub>0</sub>が一定である場合に用いることができる。

【0040】また、旋光度α、変調角δが1よりも大きいまたは信号強度A<sub>0</sub>が一定とならない場合は、請求項3に記載した手段によって、正確な旋光度αが求められる。

【0041】すなわち、前記演算処理手段により行う演算において、極大の時の検出信号I<sub>0+</sub>と極小の時の検出

信号I<sub>0-</sub>の比（I<sub>0+</sub>/I<sub>0-</sub>）をH<sup>2</sup>とおくと、旋光度α、変調角δが1よりも十分に小さい場合には、上記と同様に近似を行い下記式（2）を実行することにより旋光度αを求めることができる。また、旋光度α、変調角δが1よりも大きい場合には、下記式（3）を実行することにより旋光度αを求めることができる。

【0042】

【数6】

9

10

旋光度  $\alpha$ 、変調角  $\delta$  が1より充分に小さい場合

$$H^2 = (\sin^2(\delta + \alpha) / \sin^2(\delta - \alpha))$$

$$\alpha = \delta (H - 1) / (H + 1) \quad \dots (2)$$

旋光度  $\alpha$ 、変調角  $\delta$  が1より大きい場合

$$\tan(\alpha) = \tan(\delta) \cdot (H - 1) / (H + 1)$$

$$\alpha = \tan^{-1}(\tan(\delta) \cdot (H - 1) / (H + 1)) \quad \dots (3)$$

そして、ファラデーセルに比べて光弾性交調子は、変調角を大きくすることができるので、S/Nの良い変調角を選択できる。

【0043】また、検出信号中の直流信号を抽出するようにした場合には（請求項4）、係る直流信号は、迷光成分等であるので、直流信号をモニタリングしながらその値が小さくなるように調整することにより、検出信号中に含まれる迷光成分を可及的に抑制でき、高感度な測定が行われる。

【0044】また、光変調手段として光弾性交調子を用いるとともに、検出手段で試料の透過光をそのまま受光\*20

10\* するようにした場合（請求項6）には、検光子等を通過させることなく円偏光のまま受光される。そして、光弾性交調子の交調位相差を $\delta$ 、試料を通過するときに生じる左円偏光と右円偏光の間の位相差を $2\Psi$ とすると、検出信号1は、下記式（4）で表わすことができ、これは上記したファラデーセルを用いた演算式中の $\alpha$ を $\Psi$ に、 $\delta$ を $\delta/2$ に置き換えたのと同じになる。よって、式（5）に示すように同様の演算処理を行うことにより、円二色性 $\Psi$ を求めることができる。

【0045】

$$I_0 = A_0 \sin^2(\Psi + (\delta/2) \sin(2\pi f t)) \quad \dots (4)$$

$$\tan(\Psi) / \tan(\delta/2) = (H - 1) / (H + 1)$$

$$\Psi = \tan^{-1}(\tan(\delta/2) \cdot (H - 1) / (H + 1))$$

$$\text{ここで } H^2 = (\sin^2(\Psi + \delta/2) / \sin^2(\Psi - \delta/2)) \quad \dots (5)$$

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る光学活性体検出装置の好適な実施の形態を添付図面を参照にして詳述する。図5は、本発明の第1の実施の形態を示している。基本周波数 $f$ Hzで $\pm\delta$ の範囲内に交調させた直線偏光を、フローセル8内の試料9に照射させる光学系1〜7（光照射手段）ならびにその試料9を透過した光を受光する光学系10〜12（検出手段）の構成は、従来の装置と同様であるので、同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0047】ここで本発明では、アンプ12の出力信号に対する信号処理装置20が従来のものと異なる。すなわち、アンプ12の出力A（フォトダイオード12の出力レベルに対応する電圧値に変換している）を3つのサンプルホールド回路21〜23に並列接続し、アンプ出力Aをコンデンサに通すことなく直接入力している。これにより、各サンプルホールド回路21〜23には、直流信号ならびに基本周波以上の高調波信号も含めた信号が与えられる。

【0048】そして、第1、第3のサンプルホールド回路21、23の出力B、Cは、差動増幅器24のそれぞれの入力端子に接続され、その差動増幅器によりB-Cを実行するようになっている。

【0049】また、各サンプルホールド回路21〜23は、タイミング発生装置25からの読取命令信号に基づいて、その時の入力値を保持するようになっている。このタイミング発生装置25は、ファラデーセル4に設けられた発振器5の発振周波数（交調信号）を監視し、その極大、ゼロクロス点並びに極小を見つけ、所定のサンプルホールド回路に対して信号を発生するもので、具体的には、交調信号の極大の時（偏光面を右方向に $\delta$ 回転）に第1のサンプルホールド回路21に対して読取命令信号を送り、交調信号のゼロクロス点の時（偏光面の回転なし）に第2のサンプルホールド回路22に対して読取命令信号を送り、交調信号の極小の時（偏光面を左方向に $\delta$ 回転）に第3のサンプルホールド回路23に対して読取命令信号を送るようになる。

【0050】従って、検出信号に対応するアンプ12で増幅された電気信号Aの電圧波形が図6に示すようになっているとすると、図5（A）と図5（C）の関係から明らかなように、交調信号の極大に対応する第1のサンプルホールド回路21の出力Bは図6中の電圧V1となり、交調信号の極小に対応する第3のサンプルホールド回路23の出力Cは図6中の電圧V2となる。また、交調信号のゼロクロス点（交調角=0度）の出力に対応する第2のサンプルホールド回路22の出力は、図6中の

50



電圧V3となる。

【0051】そして、差動増幅器24の出力が、旋光度に関する情報であり、第2のサンプルホールド回路22の出力が、光学系の歪み等の迷光成分（直流信号）に関する情報である。

【0052】次に、上記差動増幅器24の出力が旋光度情報となる理由、すなわち本発明の要部となる信号処理のアルゴリズムについて説明する。光源1のふらつきや、光学系・フローセルでのノイズも含めた信号強度（ $\alpha$ 、 $\delta$ には依存しない）を $A_0$ 、旋光度を $\alpha$ 、変調角 10を $\delta$ とすると、アンプ出力（検出信号）V<sub>0</sub>は、以下に示す式で表わされる。

【0053】

【数8】

$$V_0 = A_0 \sin^2 (\alpha + \delta \sin (2\pi f t)) \quad *$$

$$V1 - V2 = A_0 (\sin^2 (\alpha + \delta) - \sin^2 (\alpha - \delta))$$

... (7)

が成り立つ。ここで旋光度 $\alpha$ 、変調角 $\delta$ がともに1より 20十分に小さいとすると、

$$\sin (\alpha + \delta) = (\alpha + \delta)$$

$$\sin (\alpha - \delta) = (\alpha - \delta)$$

と近似することができるので、上記した式(7)は、以下のように展開できる。

【0056】

【数11】

$$\begin{aligned} V1 - V2 &= A_0 ((\alpha + \delta)^2 - (\alpha - \delta)^2) \\ &= A_0 (4\alpha\delta) \end{aligned}$$

$$\alpha = (V1 - V2) / 4A_0\delta$$

従って、信号強度 $A_0$ 、変調角 $\delta$ を一定とみなせる場合には、 $B(V1) - C(V2)$ が、旋光度 $\alpha$ に比例するといえる。よって、差動増幅器24の出力が、旋光度 $\alpha$ に関する情報となる。

【0057】なお、V1、V2は、V3を含んだ情報であるので、変調信号の極大と極小の時の真の出力をV1'、V2'とおくと、

$$V1 = V1' + V3 \quad \times 40$$

$$\begin{aligned} I_0 &= A_0 \sin^2 (\alpha + \delta \sin (2\pi f t)) \\ &= A_0 (1 - \cos (2\alpha) \cos (2\delta \sin (2\pi f t)) \\ &\quad + \sin (2\alpha) \sin (2\delta \sin (2\pi f t))) / 2 \end{aligned}$$

上記式を第一種ベッセル関数で5次までフーリエ展開すると下記式のようなになる。

\*そして、変調信号の極大の時の検出信号がV1で、極小の時の検出信号がV2とすると、上記した式(6)中の $I_{0..}$ 、 $I_{0..}$ をそれぞれV1、V2に置き換えることができるので、各検出信号V1、V2は、それぞれ下記式のようなになる。

【0054】

【数9】

$$\begin{aligned} V1 &= A_0 \sin^2 (\alpha + \delta) \\ V2 &= A_0 \sin^2 (\alpha - \delta) \end{aligned}$$

従って、両検出信号の差を取ると、

【0055】

【数10】

$$20 \times V2 = V2' + V3$$

となるが、本形態では、V1-V2を実行することによりV3は消去されるので、各サンプルホールド回路21、23の出力に対して減算処理をしても問題はない。

【0058】また、本形態では、第2のサンプルホールド回路22によって、変調角が0度の時の検出信号V3がサンプルホールドされており、係る信号V3は各光学部品（偏光子、フローセル窓板、ファラデーセル、レンズ、反射鏡等）の歪み、汚れ、反射、散乱等の情報を含んでいる。従って、係る第2のサンプルホールド回路22の出力をモニタし、その値V3が最小になるように調整することにより、測定装置の性能を向上させ、高精度な測定が可能となる。

【0059】ここで図5に示す構成での信号成分を調べるために変調角と検出信号の関係を正確にフーリエ展開で求めてみる。A<sub>0</sub>を信号強度、 $\alpha$ をサンプル旋光度、 $I_0$ を求める検出信号、 $\delta$ をファラデーセル変調角とすれば、

【0060】

【数12】

【0061】

【数13】

$$\begin{aligned}
 I_0 = & (A_0 / 2) (1 - J_0(2\delta) \cos(2\alpha)) \\
 & - 2 \cos(2\alpha) J_2(2\delta) \cos(4\pi f t) \\
 & + 2 J_1(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(2\pi f t) \\
 & - 2 \cos(2\alpha) J_4(2\delta) \cos(8\pi f t) \\
 & - 2 J_3(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(6\pi f t) \\
 & + 2 J_5(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(10\pi f t)
 \end{aligned}$$

光信号の高調波スペクトル、サンプルホールドで取り込まれる  
信号の高調波スペクトル

$$\begin{aligned}
 & (1 - J_0(2\delta) \cos(2\alpha)) / 2 \quad 0f \text{成分} \\
 + & J_1(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(2\pi f t) \quad 1f \text{成分} \\
 - & \cos(2\alpha) J_2(2\delta) \cos(4\pi f t) \quad 2f \text{成分} \\
 - & J_3(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(6\pi f t) \quad 3f \text{成分} \\
 - & \cos(2\alpha) J_4(2\delta) \cos(8\pi f t) \quad 4f \text{成分} \\
 + & J_5(2\delta) \sin(2\alpha) \sin(10\pi f t) \quad 5f \text{成分}
 \end{aligned}$$

上記式に対し、具体的に $\alpha$ 値と $\delta = 45^\circ$ を代入して計算した結果を棒グラフに示す(図7参照)。 $A_0 = 1.0$ として計算しスペクトル強度分布として表示した。このスペクトル分布から1f成分だけを信号として利用してきた従来方式とすべての信号を利用する本発明の方式の違いが明らかとなる。

【0062】図8は、本発明の第2の実施の形態を示している。本形態では、信号強度 $A_0$ が一定とならない場合を対象としている。同図に示すように、本形態でも基本周波数 $f$ Hzで $\pm \delta$ の範囲内に交調させた直線偏光を、フローセル8内の試料9に照射させる光学系1~7ならびにその試料9を透過した光を受光する光学系10~12の構成は、従来の装置並びに上記第1の形態と同様であるので、同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0063】まず、上記したように、アンプ12より増幅された電気信号 $A'$ は、図9に示すような波形になっているとする。そして、上記した第1の実施の形態と同様に、交調角が0度の時の検出信号を $V_3$ とおき、交調信号の極大値と極小値の時の検出信号をそれぞれ $V_1$ 、 $V_2$ とする。そして、各検出信号 $V_1$ 、 $V_2$ 内には、光学系の歪み等に起因する迷光成分である信号 $V_3$ も含ま\*

れている。従って、交調信号の極大値・極小値の時の迷光成分を除いた真の信号を $V_1'$ 、 $V_2'$ とおくと、

$$V_1 = V_1' + V_3$$

$$V_2 = V_2' + V_3$$

となる。換言すれば、真の値 $V_1'$ 、 $V_2'$ は、

$$V_1' = V_1 - V_3$$

$$V_2' = V_2 - V_3$$

となる。

【0064】また、交調信号の極大の時の真の検出信号 $V_1'$ と、極小の時の真の検出信号 $V_2'$ は、それぞれ下記式ようになる。そして、下記式中 $A_0$ が変動する。

【0065】

【数14】

$$V_1' = A_0 \sin^2(\alpha + \delta)$$

$$V_2' = A_0 \sin^2(\alpha - \delta)$$

そこで、両検出信号の比を取ると、

【0066】

【数15】

$$V_1' / V_2' = A_0 \sin^2(\delta + \alpha) / A_0 \sin^2(\delta - \alpha)$$

が成り立つ。そして、 $V_1' / V_2' = H'$ とおくと、下記式のように展開できる。

【0067】

【数16】

$$H^2 = \sin^2 (\delta + \alpha) / \sin^2 (\delta - \alpha) \quad 15$$

$$H = \sin (\delta + \alpha) / \sin (\delta - \alpha) \quad \dots (8) \quad 16$$

さらに旋光度 $\alpha$ 、変調角 $\delta$ がともに1より十分に小さい  
とすると、上記した式(8)は、以下のように近似でき  
る。 \* [0068]  
[数17]

$$H = (\delta + \alpha) / (\delta - \alpha) \quad *$$

$$\alpha = \delta (H - 1) / (H + 1) \quad \dots (9)$$

従って、 $H = (V1' / V2')^{1/2}$ より、 $V1'$ と $V2'$ の比の平方根を求め、それに基づいて所定の演算を  
実行することにより、旋光度 $\alpha$ を求めることができる。

【0069】係る演算処理を行うに必要な信号処理装置  
30が、図8に示すようになっている。すなわち、アン  
プ12の出力 $A'$ を、3つのサンプルホールド回路31  
~33に並列接続する。そして、第1のサンプルホー  
ルド回路31は、変調信号の極大の時の出力 $V1 (= V1' + V3)$   
をホールドし、第3のサンプルホールド回路33は、  
変調信号の極小の時の出力 $V2 (= V2' + V3)$ をホールドし、  
第2のサンプルホールド回路32は、変調信号のゼロクロス  
の時の出力 $V3$ をホールドするようになっている。そして、  
各ホールドするタイミングが、タイミング発生装置25  
からの制御信号に基づいて制御される。

【0070】そして、第1のサンプルホールド回路31  
及び第2のサンプルホールド回路32は第1の差動増幅  
器34に接続されており、そこにおいて $V1' + V3$ と  
 $V3$ の差をとり、変調信号の極大のときの真の検出信号  
 $V1'$ を算出する。同様に、第3のサンプルホールド回

10※路33及び第2のサンプルホールド回路32は第2の差  
動増幅器35に接続されており、そこにおいて $V2' + V3$   
と $V3$ との差をとり、変調信号の極小の時の真の検出  
信号 $V2'$ を算出するようにしている。

【0071】さらに、各差動増幅器34、35並びに第  
2のサンプルホールド回路32の出力をAD変換器36  
に与え、そこでデジタル化された後、CPU37に送ら  
れ、上記した式(9)を実行する。そして、その演算結  
果は、DA変換器38を介して出力装置(ペンレコー  
ダ、データ処理装置等)に送られる。

20 【0072】一方、旋光度 $\alpha$ 、変調角 $\delta$ が1よりも大き  
くなる場合には、上記した式(9)の近似が成り立たな  
いので、式(8)を近似することなく下記式を実行す  
ることになる。そして、この式の変数 $H$ も、 $V1'$ と $V2'$   
により求められるので、ハードウェアの構成は、図  
8に示すものをそのまま使用することができ、CPU37  
における演算処理を替えることにより対応できる。

【0073】  
[数18]

$$\tan(\alpha) / \tan(\delta) = (H - 1) / (H + 1)$$

$$\alpha = \tan^{-1}(\tan(\delta) (H - 1) / (H + 1))$$

上記した両演算方法では、信号強度 $A$ は除去されるの  
で、試料9が強い吸収をもっている場合でも、旋光度に  
誤差は生じない。さらに、光源の変動、移動相によるフ  
ローノイズ等を効果的に除去することが可能となる。

【0074】また、旋光度 $\alpha$ は試料の特性により一義的  
に決まり、一般的に非常に小さく、1よりも十分に小さ  
い。従って、上記した第2の実施の形態における2つの  
演算処理のうちいずれを使用するかは、変調角 $\delta$ の大き  
さに起因する。そして、変調角 $\delta$ の大きさは、ファラ  
デーセルの性能により決まるので、設置したファラデー  
セルが、変調角 $\delta$ を1よりも大きくできない場合には、前  
者の近似式を用いた演算処理を実行し高速処理が可能と  
なる。また、変調角 $\delta$ が1よりも大きくできる場合に  
は、後者の近似しない演算処理を実行し、正確に旋光度  
 $\alpha$ を求めるようにすればよい。なお、変調角 $\delta$ が1より  
も小さい場合でも後者の近似しない式を用いてももち  
ろんよい。また、あらかじめ2つの演算式を保有してお  
き、測定に使用した変調角の大きさに基づいて、自動的

或いはマニュアルにより演算処理を切り替えるようにし  
てももちろんよい。

【0075】上記した第1の実施の形態及び第2の実施  
の形態では、ファラデーセルの変調電流に正弦波を用い  
たが、本発明はそれに限ることはなく、例えば矩形波を  
用いてもよい。すなわち、図10に示すように、矩形波  
を正負に切り替えることにより変調角を $+\delta$ と $-\delta$ に交  
互に振ることができる。そして、旋光度が $\alpha$ とすると、  
図10中横軸に沿って示すように、その出力信号 $V1$ 、  
 $V2$ は、下記式で規定される値を離散的に交互にとる。

【0076】  
[数19]

$$V1 = A_0 \sin^2(\alpha + \delta)$$

$$V2 = A_0 \sin^2(\alpha - \delta)$$

そして、 $V1$ が変調信号の極大の時の出力信号であり、  
 $V2$ が変調信号の極小の時の出力信号である。上記した

各実施の形態で説明したように、本発明では、変調信号の極大と極小の時の検出信号（出力信号）があればよく、その中間のデータは必要ないので、上記各検出信号V1、V2に基づいて第1の実施の形態及び第2の実施の形態に示した演算方法によって、旋光度 $\alpha$ を算出することができる。

【0077】特に、矩形波で変調した場合には、検出信号（出力信号）は高調波信号を多く含むので、従来のように基本周波数とその2倍波信号に基づく方法の場合には、3次以上の高調波成分を無駄に捨てることになるが、本発明では3次以上の高調波信号も測定に使用するので、光成分の有効利用の点で有利である。

【0078】そして、このように矩形波を使用できると、コイル6への通電時間を短くすることができ、発熱を抑制できる。すなわち、瞬間的に比較的大きな電流を流してもさほど発熱はしないので、パルス幅を小さくすることで短時間だけコイル6に電流を流すことにより、発熱を抑制しつつ大きな磁界を発生させ、変調角 $\delta$ を大きくすることができる。

【0079】一方、変調角 $\delta$ は大きい方がノイズなどに強くなり好ましい。係る点を考慮すると、変調角を大きくして第2の実施の形態の構成をとるのが望ましい。また、ファラデーセル4を用いた場合には、変調角を大きくしにくいのが、上記した変形例のように矩形波を用いることにより大きな磁界を発生させて変調角を大きくし、特性の向上を図ることが可能なる。

【0080】また、ファラデーセルに替えてPEM（P\*

$$I_0 = A_0 (1 - \cos(\delta \sin(2\pi f t))) / 2$$

ここでフローセル内に流入するサンプルにより生じる右

円偏光と左円偏光間の位相ずれを $2\Psi$ とおくと、

$$\begin{aligned} I_0 &= A_0 (1 - \cos(2\Psi + \delta \sin(2\pi f t))) / 2 \\ &= A_0 (1 - \cos(2\Psi) \cos(\delta \sin(2\pi f t)) \\ &\quad + \sin(2\Psi) \sin(\delta \sin(2\pi f t))) / 2 \end{aligned}$$

これを第一種ベセル関数を利用してフーリエ展開すると、下記式のようなになる。

\* Photo Elastic Modulator: 光弾性変調子)を用いてもよい。PEMは、ファラデーセルに比べて変調角を非常に大きくすることができるので、装置の測定精度のさらなる向上が図れる。係る場合の構成を図示すると、例えば図11に示すようになる。すなわち、PEMの場合には、光の波長をある程度選択する（例えばスペクトル幅で100nm以下）必要があるので、レンズ2の後に分散素子（モノクロメータまたはフィルタ）41を配置する。さらに、図8に示したファラデーセルの設置位置にPEM44を配設する。そして、このPEM44はPEMコントローラ43からの制御信号（印加電圧）に基づいて光の偏光状態を直線偏光→右円偏光→直線偏光→左円偏光と変える。そして、直線偏光と円偏光との間は、角度が徐々に連続して変わる楕円偏光となる。

【0081】なお、その他の構成並びに作用効果等は上記した第2の実施の形態と同様であるので同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、具体的な図示は省略するが、図5に示した第1の実施の形態でもPEMを適用できるのはもちろんである。

【0082】次に図11に示す構成でのPEMを使用した場合の信号の展開式を求める。信号強度を $A_0$ 、PEMによる左右円偏光間の位相変調角を $\delta$ とおくとし、変調周波数を $f$ Hzとすると検出信号 $I$ は以下のようなになる。

【0083】

【数20】

30※【0084】

※【数21】

【0085】

【数22】

$$\begin{aligned}
 I_0 = & (A_0 / 2) (1 - J_0(\delta) \cos(2\Psi)) \\
 & - 2 \cos(2\Psi) J_2(\delta) \cos(4\pi f t) \\
 & + 2 J_1(\delta) \sin(2\Psi) \sin(2\pi f t) \\
 & - 2 \cos(2\Psi) J_4(\delta) \cos(8\pi f t) \\
 & - 2 J_3(\delta) \sin(2\Psi) \sin(6\pi f t) \\
 & + 2 J_5(\delta) \sin(2\Psi) \sin(10\pi f t)
 \end{aligned}$$

光信号としてのスペクトル成分、これはサンプルホールドで  
取り込まれる信号の高調波スペクトル成分である。

$$\begin{aligned}
 & (1 - J_0(\delta) \cos(2\Psi)) / 2 \quad 0f \text{ 成分} \\
 & + J_1(\delta) \sin(2\Psi) \sin(2\pi f t) \quad 1f \text{ 成分} \\
 & - \cos(2\Psi) J_2(\delta) \cos(4\pi f t) \quad 2f \text{ 成分} \\
 & - J_3(\delta) \sin(2\Psi) \sin(6\pi f t) \quad 3f \text{ 成分} \\
 & - \cos(2\Psi) J_4(\delta) \cos(8\pi f t) \quad 4f \text{ 成分} \\
 & + J_5(\delta) \sin(2\Psi) \sin(10\pi f t) \quad 5f \text{ 成分}
 \end{aligned}$$

上記式に対し、具体的に $\Psi$ 値と $\delta = 90^\circ$ を代入して計算した結果を棒グラフに示す(図12参照)。 $A_0 = 10^\circ$ として計算しスペクトル強度分布として表示した。このスペクトル分布から1f成分だけを信号として利用してきた従来の方式とすべての信号を利用する本発明の方式との違いが明らかになる。

【0086】図13は、本発明の第3の実施の形態を示している。本形態では上記した各実施の形態並びに変形例と相違して、円二色性を測定するための装置に適用した例を示している。すなわち、図11に示したものと同様にファラデーセルに替えて、所定周波数(発振器の発振周波数)で位相変調させる光変調手段たるPEM44を用いており、光源から出射された光を左回りあるいは右回りの円偏光に変調し、それら各円偏光を交互に試料に照射するように配置している。

【0087】さらに、試料9に光を照射させる光学系は、レンズ2と偏光子3との間に分散素子(モノクロメータまたはフィルタ)41が配置されている。また、偏光プリズム3の後(光の光路で後側の位置)に、PEMコントローラ43に接続されたPEM44が配置されている。なお、これら光源1から偏光子3までが光照射手段を構成する。

【0088】また、円二色性の測定の場合には、試料9を通過する際の左円偏光と右円偏光の吸収の差を求める\*

\*ため、検光子を設けることなく試料9を透過した光をそのままフォトダイオード11で受光させている。なお、係る光学系は従来のものと基本的に同じであるので、各部の詳細な説明を省略する。

【0089】ここで、信号処理装置の具体的な構成を説明する前に、その処理アルゴリズムを説明する。円二色性信号(CD信号)の波形の一例を示すと、図14中実線で示すようになる。

【0090】そして、この例でも光学系の歪み等に伴い変調がないときでも所定の出力V3が発生しているので、真の右円偏光の強度をV1'、真の左円偏光の強度をV2'とするとCD信号波形の極大値と極小値は、V1' + V3、V2' + V3となる。なお、同図中破線は、PEM44の変調位相角により信号が楕円変調される様子を示したもので、信号変化としては出力されない。また、CD信号がない場合には、左円偏光と右円偏光の試料9内での吸収が等しいため、直流信号となる。換言すれば、円二色性が大きいものほど、(V1' + V3)と(V2' + V3)の差が大きくなる。

【0091】左円偏光と右円偏光間の位相差を $2\Psi$ 、PEM44の変調位相差を $\delta$ とおけば変調信号の式は下記のようになる。

【0092】  
【数23】

$$I_0 = A_0 \sin^2(\Psi + (\delta/2) \sin(2\pi f t))$$

上記した式の形は、ファラデーセルの変調信号を示す式中 $\alpha$ を $\Psi$ に、 $\delta$ を $\delta/2$ に置き換えたのと同様なので、信号の取り込みおよび取り出しの方法はファラデーセルを使用していた第1の実施の形態や第2の実施の形態等と同様に行える。また、演算処理も、近似しない式 \*

$$\begin{aligned} \tan(\Psi) / \tan(\delta/2) &= (H-1) / (H+1) \\ \alpha &= \tan^{-1}(\tan(\delta/2) (H-1) / (H+1)) \end{aligned}$$

そして好ましくは、ある波長領域で円二色性特性をもつ試料9に対し、その特定波長に波長をセットし、変調位相角を $\pm 90^\circ$ になるように変調をかけると最も良好なS/Nとなる。また、変調位相角を小さくするとCD信号が減衰して旋光度信号が混入してくるため、好ましくは、 $\pm 70^\circ$ 以上の大きさを持つ必要があり、 $\pm 90^\circ$ が最適となる。

【0094】そして、上記処理を行うための信号処理装置40としては、基本的には上記した各実施の形態と同様であり、図示の例では、第2の実施の形態の信号処理装置と同様に、アンプ12の出力に、第1、第2のサンプルホールド回路45、46を並列接続している。そして、第1のサンプルホールド回路45は、 $V1' + V3$ をホールドし、第2のサンプルホールド回路46は $V2' + V3$ をホールドするようにしている。そして、各サンプルホールド回路45、46のホールドタイミングは、PEMコントローラ43の出力が±最大印加電圧のときに、それぞれ所定のサンプルホールド回路に制御命令を送るようになってい

る。【0095】さらに、第1のサンプルホールド回路45の出力を第1の差動増幅器47の一方の入力端子に接続し、第2のサンプルホールド回路46の出力を第2の差動増幅器48の一方の入力端子に接続している。そして、両差動増幅器47、48の他方の入力端子には、基準電圧V3を入力している。この基準電圧V3は、図11に示す第2のサンプルホールド回路32の出力と同等のものであり、図13に示す装置のフローセル8の出力側に検光子を挿入した場合に得られる電圧に相当する。実際には、変調信号のゼロクロス時の電圧で、偏光解消により生じる迷光成分である。よって、たとえば初期設定としてフォトダイオード11の前方に検光子を挿入するとともに、その検光子の透過軸を偏光子3の透過軸が直交するように配置する。そのときのフォトダイオードの出力を検出し、それに基づいて電圧V3を設定する。そして、実際の測定の際には、検光子を取り除く。

【0096】これにより、第1の差動増幅器47では $V1' (B')$ を算出し、第2の差動増幅器48では $V2' (C')$ を算出する。そして、電気信号 $B'$ と電気信号 $C'$ は、A/D変換部49でデジタル化され、その後、CPU50に送出され、所定の演算方法により円二色性 $\Psi$ を算出する。そして、演算された変調位相差は、D/A変換部51によってアナログ信号に変換され、所

\* (4)、(5)と同様に行え、下記の式に示す通りとなる。

$$\begin{aligned} [0093] \\ [\text{数}24] \end{aligned}$$

定方法により表示される。

【0097】尚、上記した例では、円二色性を測定する装置として、図13に示したものの(検光子を設けないもの)を用いた例を示したが、本発明はこれに限ることなく、例えば図11に示すような検光子を実装するタイプにも適用できる。すなわち、位相ズレ(円二色性)測定的方式で図11の方式では、それぞれのピークが右円偏光左円偏光の強度として変調された波形が出力信号として現われる。また迷光成分は変調されないため位相角信号に無関係な直流分としてあらわれる。これにより迷光成分の量が判るからである。よって、図11に示すCPU内の演算処理を図13に示したCPU50内の演算アルゴリズムにすることにより円二色性が測定できる。また図13に示す装置において、フローセル8の出力側に検光子をおいても同様である。

【0098】なお、エネルギー利用率から考えると図13の方式の方が2倍以上よい。つまりPEMで直線偏光から円偏光と連続的に変化する楕円偏光が偏光子を透過すると偏光子の透過率が100%と仮定した場合でも透過エネルギーは50%になってしまう。その理由は円偏光を透過軸方向の光の透過度100%の偏光子に透過させた場合の透過度は50%となるからである。実際には偏光子の透過度が100%以下であるから更に透過度は悪く40%以下になってしまうからである。

【0099】図15は、本発明の第4の実施の形態を示している。本形態では、図8に示した第2の実施の形態の構成を基本とし、アンプ12の出力をコンデンサ13を介して信号処理装置30に入力するようにしている。換言すれば、図1に示した従来の構成において信号処理装置を図15に示すものに交換している。

【0100】係る構成にすると、コンデンサ13を通過することにより、アンプ12の出力信号のレベルがシフトされる。これにより、図16(A)に示すように、上下の振幅が等しい位置が0となる。

【0101】変調角0度の時の信号(V3)を基準位置とした変調角の極大、極小時の真の信号 $V1'$ 、 $V2'$ は、その基準位置(V3)から各ピークまでの差である。よって、図16(A)と図9を比較するとわかるように、実際の出力電圧の0位置がシフトしても信号波形が平行移動する限り、上記した真の信号 $V1'$ 、 $V2'$ はコンデンサ13の有無を問わず同じ値をとる。

【0102】具体的には、本実施の形態では、信号処理

装置30の第1のサンプルホールド回路31は、変調信号の極大の時の出力 $V1 (= V1' + V3)$ をホールドし、第3のサンプルホールド回路33は、変調信号の極小の時の出力 $V2 (= V2' + V3)$ をホールドし、第2のサンプルホールド回路32は、変調信号のゼロクロスの時の出力 $V3$ をホールドするようになっている。そして、 $V1$ 、 $V2$ は、図8に示す第2の実施の形態における各サンプルホールド回路でホールドされた値よりは小さいが、第2のサンプルホールド回路32でホールドされる電圧 $V3$ は、マイナスの値をとる。

【0103】したがって、第1の差動増幅器34で $V1 (= V1' + V3)$ と $V3$ の差をとると、 $V1$ に $V3$ の絶対値を加算することになり、そこで求められる変調信号の極大のときの真の検出信号 $V1'$ は、図16(B)に示すようになる。同様に、第2の差動増幅器35で $V2 (= V2' + V3)$ と $V3$ の差をとると、 $V2$ に $V3$ の絶対値を加算することになり、そこで求められる変調信号の極小のときの真の検出信号 $V2'$ は、図16

(C)に示すようになる。第2のサンプルホールド回路32の出力は同図(D)のようになる。

【0104】そして、両差動増幅器34、35の出力値は、第2の実施の形態のものと同じになるので、以後第2の実施の形態と同様の動作原理に基づいてCPU37にて所定の演算処理がなされ、旋光度が求められる。

【0105】本実施の形態の構成によれば、移動相等の組成変化に基づく散乱により偏光解消が起きてフォトダイオード11の信号レベルが変動するような場合でも、コンデンサ13の出力は、上下の振幅が等しくなる位置が0となるようにシフトされる。よって、常に、アンプの作動領域内に信号レベルが存在するので、測定不能となることがなくなる。なお、その他の構成並びに作用効果は、上記した各実施の形態と同様であるので、対応する部材に同一符号を付しその詳細な説明を省略する。

【0106】そして、本来であれば偏光解消が起らない状態で測定するのが好ましい。しかし、偏光解消が生じる環境下で測定を行う必要が生じた場合に本実施の形態が有効である。一例をあげると、例えば高圧下でサンプル測定等を行う場合には、フローセルの窓に加わる圧力及び移動相に加わる圧力が大きくなり、大きな偏光解消を生じるので、そのような条件下での測定に適する。

【0107】なお、シフト量が大きすぎてアンプの作動領域をこえると波形歪みが生じる。そして、係る波形歪みが無視できなくなると、直流成分がカットされることを意味し、上記した演算式が成り立たなくなる。波形歪みを生じさせない状態で使用する必要がある。なお、図8に示した第2の実施の形態における第2のサンプルホールド回路32の出力 $V3$ は、その値がそのまま変調角が0度の時の直流成分に対応した電圧である。したがって、係る直流成分(偏光解消の度合い)をサンプリングしたい場合には、第2の実施の形態等の構成とした方が

好ましい。また、本実施の形態で直流成分のサンプリングをする場合には、コンデンサ13の入力側にサンプルホールド回路を設け、第2のサンプルホールド回路と同一タイミングでホールドするとよい。

【0108】図17は、本発明の第5の実施の形態を示している。本実施の形態は、上記した第4の実施の形態と同様に、直流分を除去し、信号波形の振幅の中間位置が0ベースになるようにしている。具体的には、アンプ12'として、差動増幅器を用い、フォトダイオード11の出力値と基準電圧との差を増幅するようにしている。そして、第2のサンプルホールド回路32の出力を差動増幅器55に入力し、その差動増幅器55を出力をアンプ12の基準電圧としている。そして、係るフィードバック機構により、偏光解消が大きくなると、基準電圧も高くなり、常に信号波形の振幅の中間位置が0ベースになるようにしている。

【0109】係る構成の基本的な動作原理は、上記した第4の実施の形態と同様である。そして、本実施の形態では、コンデンサ13を使用しないため、波形歪みが生じないので、測定可能な範囲が増す。なお、その他の構成並びに作用効果は、上記した各実施の形態と同様であるので、対応する部材に同一符号を付しその詳細な説明を省略する。

【0110】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る光学活性体検出装置では、受光した光を直流信号等を除去することなく使用して所定の演算処理をするようにしたため、信号の有効利用ができ、検出信号に含まれる周波数成分の大小に関係なく、すなわち、直流信号が多かったり2次以上の高調波信号が多く含まれているような場合であっても精度よく光学活性を測定することができる。

【0111】また、検出信号には光学素子の歪み、汚れ等に起因する直流信号も含まれているので、係る直流信号をモニタすることによって、旋光度の測定に障害となる条件の情報を容易に知ることができ、係る障害に対して対策を立てやすくすることができる。換言すれば、係る直流信号が小さくなるように各種の調整を行うことにより、高精度な測定が可能となる。

【0112】さらに、本発明では、検出信号をそのまま使用することができ、特定の周波数を抽出する必要がないので位相のズレが生じないため、リアルタイムでの情報の取り込みが可能となり、精度よい測定が可能となる。

【0113】さらにまた、旋光度や円二色性を求めるに際し、従来方式のように変調角が1°より非常に小さいというような条件が不要となるので、変調角を任意に設定できる。よって、最適な変調角を選択でき、高感度測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の光学活性体検出装置を示す図である。

【図2】ファラデーセルの作用を説明する図である。  
 【図3】変調信号(A)と、検出信号(B)～(D)の関係を示す図である。

【図4】旋光度を持つ試料が存在する場合のファラデーセル通過後の偏光状態を説明する図である。

【図5】本発明に係る光学活性体検出装置の第1の実施の形態を示す図である。

【図6】本発明の第1の実施の形態における電気信号の波形を示す図である。

【図7】第1の実施の形態の効果を実証するシュミレーション結果である。

【図8】本発明に係る光学活性体検出装置の第2の実施の形態を示す図である。

【図9】本発明の第2の実施の形態における電気信号の波形を示す図である。

【図10】ファラデーセルにかかる矩形状となる変調電流の波形を示す図である。

【図11】本発明の第2の実施の形態の変形例を示す図である。

【図12】図8に示す構成の効果を実証するシュミレーション結果である。

【図13】本発明に係る光学活性体検出装置の第3の実\*

\*施の形態を示す図である。

【図14】本発明の第3の実施の形態における電気信号の波形を示す図である。

【図15】本発明に係る光学活性体検出装置の第4の実施の形態を示す図である。

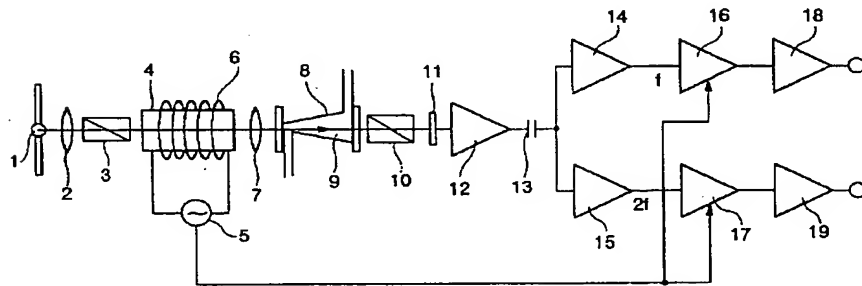
【図16】本発明の第4の実施の形態における電気信号の波形を示す図である。

【図17】本発明に係る光学活性体検出装置の第5の実施の形態を示す図である。

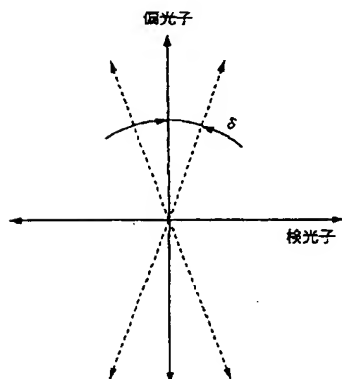
#### 【符号の説明】

- 1 光源(光照射手段)
- 2 レンズ(光照射手段)
- 3 偏光子(光照射手段)
- 4 ファラデーセル(光変調手段、光照射手段)
- 7 レンズ(光照射手段)
- 8 フローセル
- 9 試料
- 10 検光子(検出手段)
- 11 フォトダイオード(検出手段)
- 20、30、40 信号処理装置
- 44 PEM(光変調手段、光照射手段)

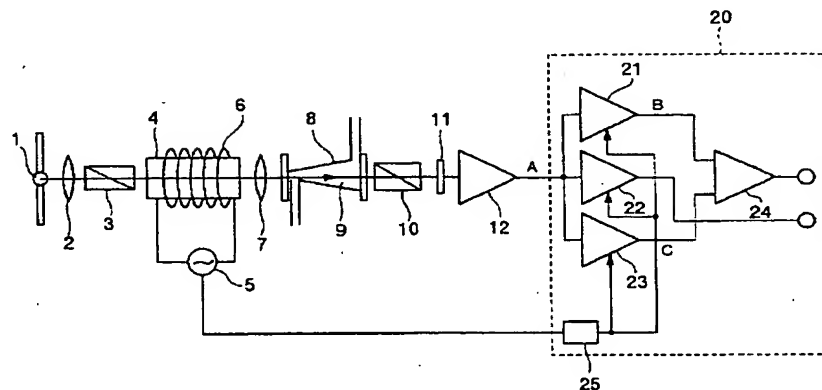
【図1】



【図2】

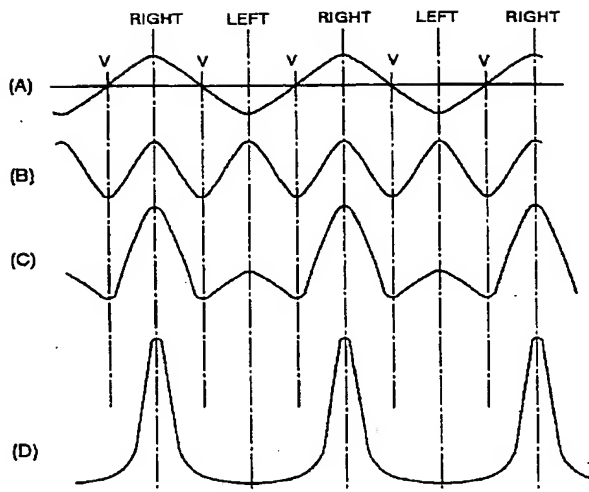


【図5】

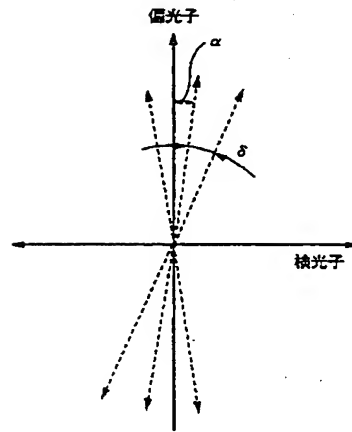




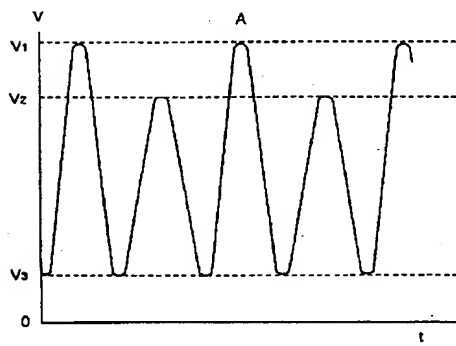
【図3】



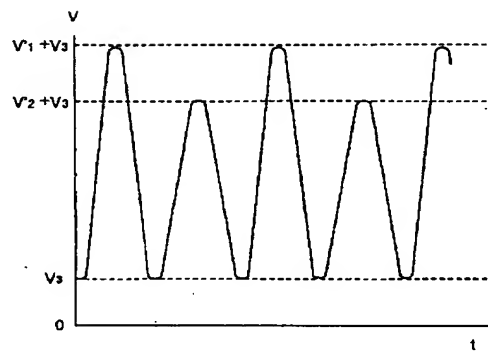
【図4】



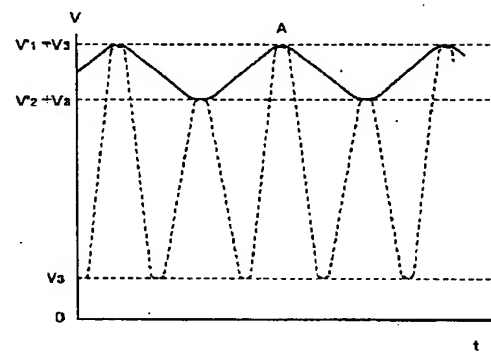
【図6】



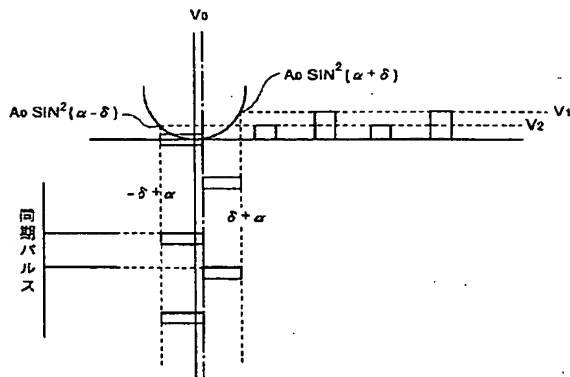
【図9】



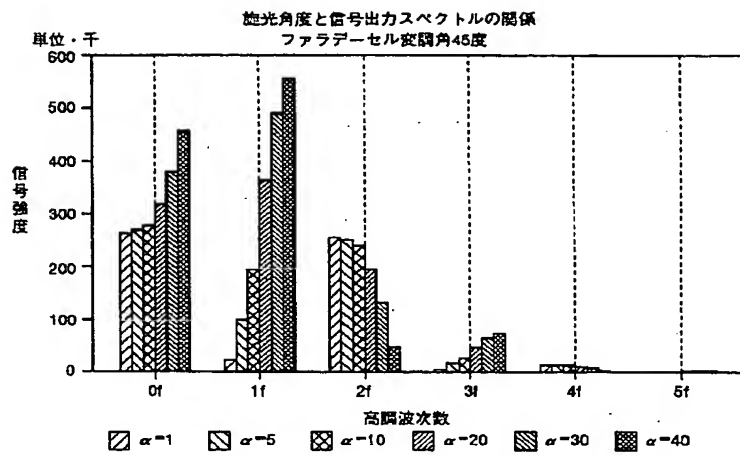
【図14】



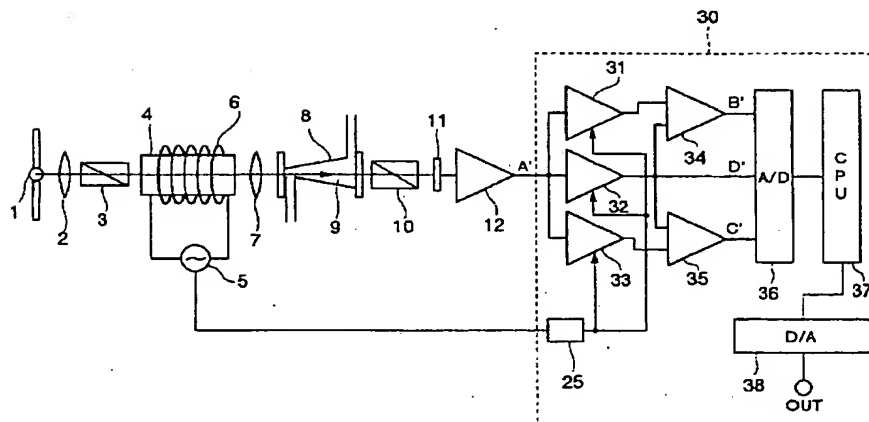
【図10】



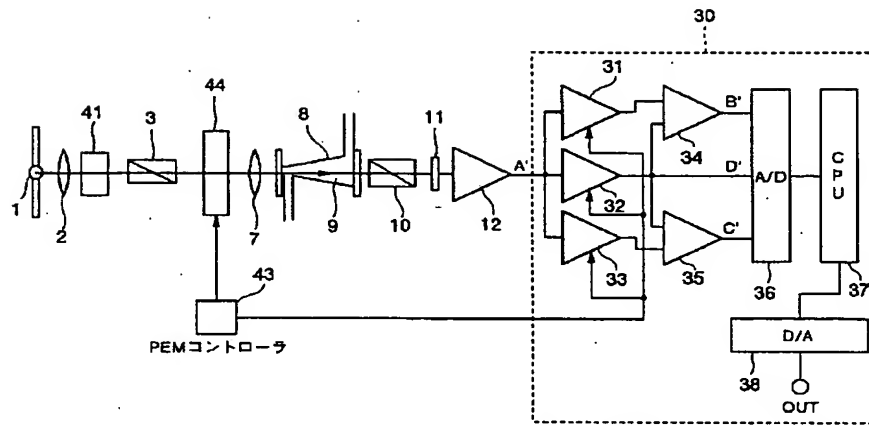
【図7】



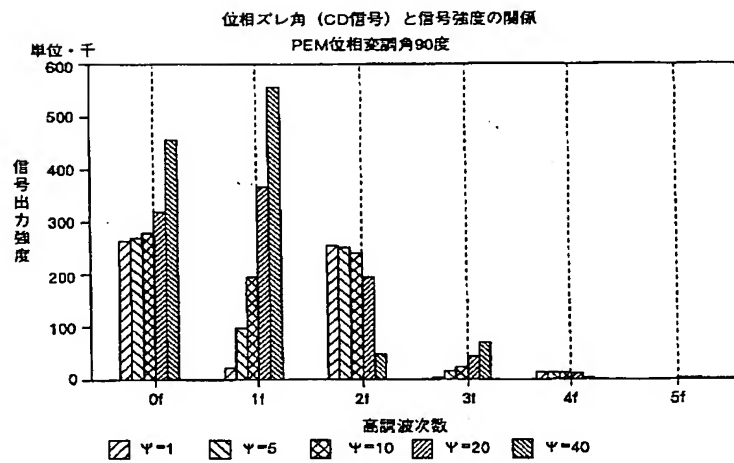
【図8】



【図11】

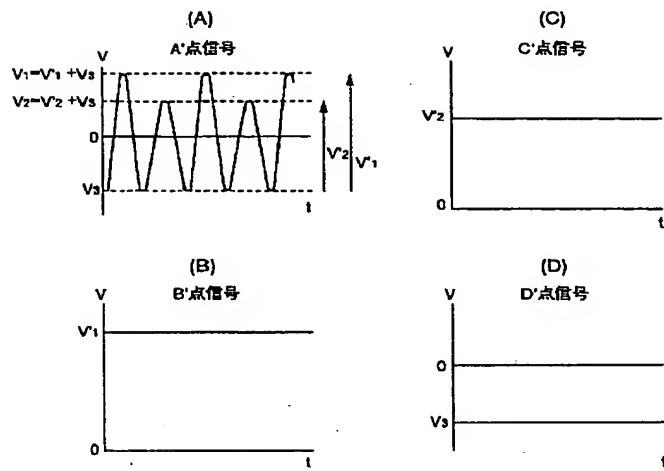


【図12】



[illegible]

【図16】



【図17】

